

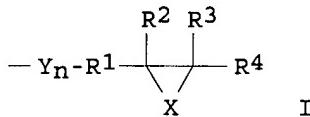
AN 2000:454387 CAPLUS  
 DN 133:58703  
 ED Entered STN: 06 Jul 2000  
 TI Preparation of episulfides as materials for eyeglass lenses with high refractive index and Abbe number  
 IN Amagai, Shoichi; Yoshimura, Yuichi; Takeuchi, Motoharu; Niimi, Norimoto; Horikoshi, Hiroshi; Shimuta, Masanori; Uemura, Nobuyuki  
 PA Mitsubishi Gas Chemical Co., Ltd., Japan  
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 18 pp.  
 CODEN: JKXXAF  
 DT Patent  
 LA Japanese  
 IC ICM C07D331-02  
 ICS G02B001-04  
 CC 27-4 (Heterocyclic Compounds (One Hetero Atom))  
 Section cross-reference(s): 35, 63, 73  
 FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI JP 2000186086	A2	20000704	JP 1999-293017	19991014
PRAI JP 1998-293773	A	19981015		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 2000186086	ICM	C07D331-02
	ICS	G02B001-04

OS CASREACT 133:58703  
 GI



AB Episulfides having the structures of I ( $R_1 = C_{1-10}$  hydrocarbyl, bond;  $R_2-R_4 = C_{1-10}$  hydrocarbyl,  $\text{H}$ ;  $X = S$ ;  $Y = O, S, \text{Se}, \text{Te}$ ;  $n = 0, 1$ ) are prepared by treatment of epoxides I ( $R_1-R_4, Y, n = \text{same as above}$ ;  $X = O$ ) with thiocyanate salts at  $10-40^\circ$  in mixts. of water and organic solvents, with which the epoxides are miscible. The episulfides are also useful in manufacture of other optical materials, e.g. optical fibers, filters, etc. Bis( $\beta$ -epoxypropylthio)ethane was treated with K thiocyanate at  $15^\circ$  for 15 h in aqueous MeOH to give 77% bis( $\beta$ -epithiopropylthio)ethane. Polymerization of the product in a mold gave a lens with refractive index 1.71 and Abbe number 36.

ST eyeglass lens material episulfide prep; optical material episulfide prep; sulfuration epoxide water methanol mixed solvent; thiocyanate sulfuration epoxide mixed solvent

IT Alcohols, uses  
 RL: NUU (Other use, unclassified); USES (Uses)  
 ( $C \leq 3$ , mixed solvent system containing; preparation of episulfides as materials for eyeglass lenses with high refractive index and Abbe number)

IT Solvents  
 (organic, mixed; preparation of episulfides as materials for eyeglass lenses with high refractive index and Abbe number)

IT Eyeglass lenses  
 Sulfuration  
 (preparation of episulfides as materials for eyeglass lenses with high refractive index and Abbe number)

IT Polythioethers  
 RL: DEV (Device component use); PRP (Properties); SPN (Synthetic preparation); THU (Therapeutic use); BIOL (Biological study); PREP

103296-84-0  
 207556-36-3

(Preparation); USES (Uses)

(preparation of episulfides as materials for eyeglass lenses with high refractive index and Abbe number)

IT Optical materials

(preparation of episulfides as materials for optical materials high refractive index and Abbe number)

IT 64-17-5, Ethanol, uses 67-56-1, Methanol, uses

RL: NUU (Other use, unclassified); USES (Uses)  
(mixed solvent system containing; preparation of episulfides as materials

for

eyeglass lenses with high refractive index and Abbe number)

IT 188830-00-4P 188830-03-7P 188830-04-8P

RL: DEV (Device component use); PRP (Properties); SPN (Synthetic preparation); THU (Therapeutic use); BIOL (Biological study); PREP (Preparation); USES (Uses)

(preparation of episulfides as materials for eyeglass lenses with high refractive index and Abbe number)

IT 188829-92-7P 188829-96-1P 188829-97-2P

RL: IMF (Industrial manufacture); RCT (Reactant); SPN (Synthetic preparation); PREP (Preparation); RACT (Reactant or reagent)

(preparation of episulfides as materials for eyeglass lenses with high refractive index and Abbe number)

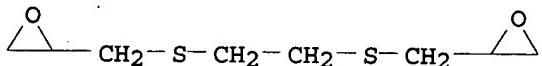
IT 333-20-0, Potassium thiocyanate 540-72-7, Sodium thiocyanate

14974-71-1 (103296-84-0) 207556-36-3

RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)

(preparation of episulfides as materials for eyeglass lenses with high refractive index and Abbe number)

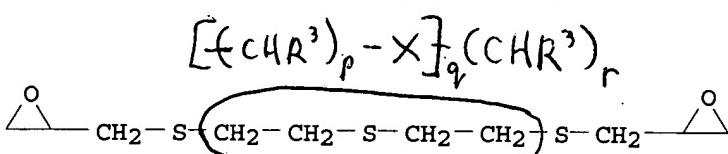
RN 103296-84-0 REGISTRY  
ED Entered STN: 19 Jul 1986  
CN Oxirane, 2,2'-[1,2-ethanediylbis(thiomethylene)]bis- (9CI) (CA  
INDEX NAME)  
OTHER NAMES:  
CN 1,2-Bis(glycidylthio)ethane  
FS 3D CONCORD  
MF C8 H14 O2 S2  
CI COM  
SR CA  
LC STN Files: CA, CAPLUS, CASREACT, USPATFULL



\*\*PROPERTY DATA AVAILABLE IN THE 'PROP' FORMAT\*\*

12 REFERENCES IN FILE CA (1907 TO DATE)  
12 REFERENCES IN FILE CAPLUS (1907 TO DATE)

RN 207556-36-3 REGISTRY  
ED Entered STN: 24 Jun 1998  
CN Oxirane, 2,2'-[thiobis(2,1-ethanediylthiomethylene)]bis- (9CI) (CA INDEX  
NAME)  
FS 3D CONCORD  
MF C10 H18 O2 S3  
CI COM  
SR CA  
LC STN Files: CA, CAPLUS, CASREACT



$$\begin{aligned} R^3 &= \text{H} \\ X &= \text{S} \\ p &= 2 \\ q &= 1 \\ r &= 2 \end{aligned}$$

\*\*PROPERTY DATA AVAILABLE IN THE 'PROP' FORMAT\*\*

7 REFERENCES IN FILE CA (1907 TO DATE)  
7 REFERENCES IN FILE CAPLUS (1907 TO DATE)

DERWENT-ACC-NO: 2000-620885

DERWENT-WEEK: 200060

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Production of episulfide compound, useful as an optical material, by allowing thiocyanate to react with an epoxy compound in a specific temperature range and solvent

PATENT-ASSIGNEE: MITSUBISHI GAS CHEM CO INC [MITN]

PRIORITY-DATA: 1998JP-0293773 (October 15, 1998)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAINIPC
<u>JP 2000186086 A</u>	July 4, 2000	N/A	018	C07D 331/02

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2000186086A	N/A	1999JP0293017	October 14, 1999

INT-CL (IPC): C07D331/02, G02B001/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2000186086A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Production of an episulfide compound (2) by allowing thiocyanate to react with an epoxy compound (1) is new, which is characterized by allowing the reaction to proceed at temperatures ranging from 10 to 40 deg. C in a mixed solvent of an organic solvent capable of dissolving the epoxy compound and water.

DETAILED DESCRIPTION - Production of an episulfide compound represented by the following formula (2) by allowing thiocyanate to react with an epoxy compound represented by the following formula (1) is new, which is characterized by allowing the reaction to proceed at temperatures ranging from 10 to 40 deg. C in a mixed solvent of an organic solvent capable of dissolving the epoxy compound and water.

R1 = 0-10C hydrocarbon;

R2, R3 and R4 = 1-10C hydrocarbon group or H;

Y = O, S, Se or Te;

n = 0 or 1.

USE - The episulfide compound of this invention is useful as an optical material including e.g. plastic lens, prism, optical fiber, information recording substrate and filter, especially plastic lens for eyeglasses.

ADVANTAGE - By the present invention, the quality of optical materials of high refractive index having the balance of high refractive index and Abbe's number is remarkably improved.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: PRODUCE COMPOUND USEFUL OPTICAL MATERIAL ALLOW THIOCYANATE REACT EPOXY COMPOUND SPECIFIC TEMPERATURE RANGE SOLVENT

DERWENT-CLASS: A41 E12 E13 P81

PAT-NO: JP02000186086A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000186086 A  
TITLE: PRODUCTION OF EPISULFIDE COMPOUND  
PUBN-DATE: July 4, 2000

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
AMETANI, SHOICHI	N/A
YOSHIMURA, YUICHI	N/A
TAKEUCHI, MOTOHARU	N/A
NIIMI, TOKUKI	N/A
HORIKOSHI, YU	N/A
SHIMUTA, MASANORI	N/A
UEMURA, NOBUYUKI	N/A

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MITSUBISHI GAS CHEM CO INC	N/A

APPL-NO: JP11293017

APPL-DATE: October 14, 1999

PRIORITY-DATA: 10293773 ( October 15, 1998)

INT-CL (IPC): C07D331/02, G02B001/04

## ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject compound useful for an optical material of a high quality having high refractive index at a high yield by reacting a specific epoxy compound with a thiocyanate compound in a specific solvent at a specific range of temperature.

SOLUTION: This compound has a structure of formula II and is obtained by reacting an epoxy compound (e.g. an organic compound having an epithio group, an epithioalkyloxy group, an epithioalkylthio group, an epithioalkylseleno group or an epithioalkyltelluro group) having a structure of formula I [R1 is a 0-10C hydrocarbon; R2-R4 are each a 1-10C hydrocarbon group or H; Y is O, S, Se or Te; (n) is 0 or 1] with a thiocyanate compound in a mixed solvent of an organic solvent in which the epoxy compound can be dissolved (preferably an alcohol, especially an alcohol having &le;3C) with water (preferably a volume ratio of water/organic solvent is 0.1-10.0) at 10-40&deg;C.

COPYRIGHT: (C) 2000, JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-186086

(P2000-186086A)

(43)公開日 平成12年7月4日(2000.7.4)

(51)Int.Cl'

C 07 D 331/02

G 02 B 1/04

識別記号

F I

マークト(参考)

C 07 D 331/02

G 02 B 1/04

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全18頁)

(21)出願番号 特願平11-293017

(22)出願日 平成11年10月14日(1999.10.14)

(31)優先権主張番号 特願平10-293773

(32)優先日 平成10年10月15日(1998.10.15)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72)発明者 雨谷 章一

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦

斯化学株式会社東京研究所内

(72)発明者 吉村 祐一

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦

斯化学株式会社東京研究所内

(72)発明者 竹内 基晴

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦

斯化学株式会社東京研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 エピスルフィド化合物の製造方法

(57)【要約】

【課題】エポキシ化合物にチオシアノ酸塩を反応させてエピスルフィド化合物を製造するための適正な反応条件を開発し、反応収率を向上させる。

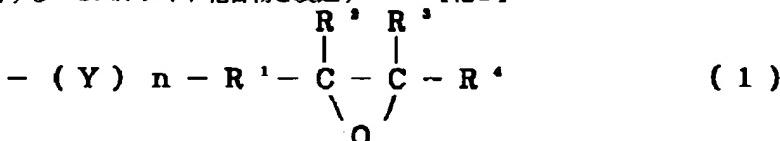
【解決手段】エポキシ化合物が溶解可能な有機溶媒と水との混合溶媒を使用し、10~40°Cの温度で反応を行う。

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】下記(1)式で表される構造を有するエポキシ化合物にチオシアノ酸塩を反応させて下記(2)式で表される構造を有するエピスルフィド化合物を製造す\*

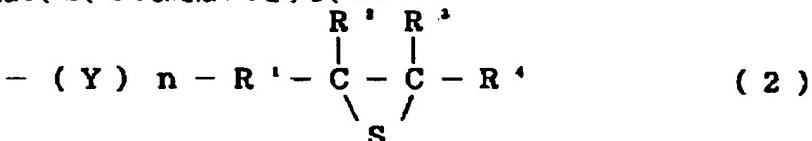


\*の方法において、エポキシ化合物が溶解可能な有機溶媒と水との混合溶媒中、10~40℃の温度で反応を行うことを特徴とするエピスルフィド化合物の製造方法。

【化1】

(式中、R<sup>1</sup>は炭素数0~10の炭化水素、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 10※は0または1を示す。)

およびR<sup>4</sup>はそれぞれ炭素数1~10の炭化水素基または水素を示す。YはO、S、SeまたはTeを示し、n※は水素を示す。YはO、S、SeまたはTeを示し、n※



(式中、R<sup>1</sup>は炭素数0~10の炭化水素、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> およびR<sup>4</sup>はそれぞれ炭素数1~10の炭化水素基または水素を示す。YはO、S、SeまたはTeを示し、nは0または1を示す。)

【請求項2】混合溶媒の混合比が水/有機溶媒の体積比で、0.1~10.0である請求項1記載のエピスルフィド化合物の製造方法。

【請求項3】有機溶媒が、アルコールである請求項1記載のエピスルフィド化合物の製造方法。

【請求項4】アルコールが、炭素数3以下である請求項3記載のエピスルフィド化合物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、プラスチックレンズ、プリズム、光ファイバー、情報記録基板、フィルター等の光学材料、中でも、眼鏡用プラスチックレンズを製造する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】プラスチック材料は軽量かつ韌性に富み、また染色が容易であることから、各種光学材料、特に眼鏡レンズに近年多用されている。光学材料、中でも眼鏡レンズに特に要求される性能は、低比重に加えて、高透明性および低黄色度、光学性能として高屈折率と高アッペ数であり、高屈折率はレンズの薄肉化を可能とし、高アッペ数はレンズの色収差を低減する。本願発明者らは薄い肉厚および低い色収差を有する屈折率1.

★7以上かつアッペ数3.5以上の光学材料を可能とする新規なエピスルフィド化合物を見いだし、先に特許出願を行った(特開平9-71580、特開平9-110979、特開平9-255781)。しかしながら、ここで見い出されたエピスルフィド化合物は、反応条件によつては着色およびポリマーが生成し、その結果、反応収率の低下や該化合物を重合して得られる光学材料の黄色化や白濁化さらには耐熱性の低下により、レンズの品質の低下が発生した。そのため、エピスルフィド化合物を製造する際の反応条件の適正化が望まれていた。

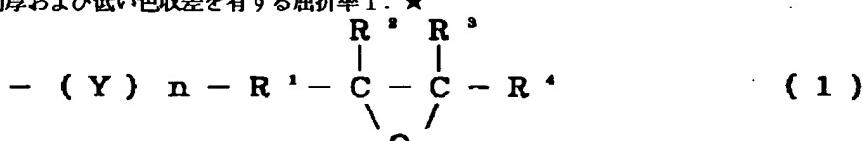
## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、エピスルフィド化合物の適正な反応条件を開発し、反応収率を向上させ、従来技術では不可能であった高い屈折率とアッペ数のバランスを有する高屈折率光学材料の品質を高めることにある。

## 【0004】

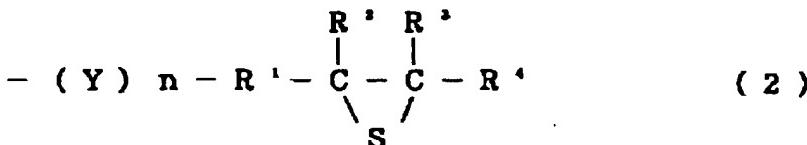
【課題を解決するための手段】本発明の課題は、下記(1)式で表されるエポキシ化合物にチオシアノ酸塩を反応させて下記(2)式で表されるエピチオ構造を有するエピスルフィド化合物を製造する方法において、エポキシ化合物が溶解可能な有機溶媒と水との混合溶媒中、40 10~40℃の温度で反応を行うことを特徴とする製造方法により解決した。

【化3】



(式中、R<sup>1</sup>は炭素数0~10の炭化水素、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> およびR<sup>4</sup>はそれぞれ炭素数1~10の炭化水素基または水素を示す。YはO、S、SeまたはTeを示し、nは0または1を示す。)

【化4】



(式中、R<sup>1</sup> は炭素数1～10の炭化水素、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> およびR<sup>4</sup> はそれぞれ炭素数1～10の炭化水素基または水素を示す。YはO、S、SeまたはTeを示し、nは0または1を示す。)

【0005】

【発明の実施の形態】本発明で製造するエピスルフィド化合物は、光学材料とした時に高い屈折率と高いアッペ数および両者の良好なバランスを発現するものであり、従って上記(1)式中のR<sup>1</sup> は好ましくはメチレンおよびエチレンであり、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> およびR<sup>4</sup> は好ましくは水素およびメチル基である。より好ましくはR<sup>1</sup> はメチレンであり、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> およびR<sup>4</sup> は水素である。nは0～1を表すが、好ましくはnが1である。YはO、S、SeまたはTeの何れでも構わないが、高屈折率を志向する場合はS、SeまたはTeが有利である。

【0006】本発明の上記(1)式で表される構造を有するエピスルフィド化合物とはこの条件を満たす有機化合物をすべて包括するが、より好ましくは、上記(1)式で表される構造を2個以上有する化合物である。上記(1)式で表される構造を有する化合物の具体例は以下のものである。

(A) エピチオ基を有する有機化合物  
 (B) エピチオアルキルオキシ基を有する有機化合物  
 (C) エピチオアルキルチオ基を有する有機化合物  
 (D) エピチオアルキルセレノ基を有する有機化合物  
 (E) エピチオアルキルテルロ基を有する有機化合物  
 以上の(A)、(B)、(C)、(D)、(E)の有機化合物は鎖状化合物、分岐状化合物、脂肪族環状化合物、芳香族化合物、または窒素、酸素、硫黄、セレン、テルル原子を含むヘテロ環化合物を主骨格とするものであり、エピチオ基、エピチオアルキルオキシ基、エピチオアルキルチオ基、エピチオアルキルセレノ基、エピチオアルキルテルロ基を1分子中に同時に有してもかまわない。さらにこれらの化合物は、分子内に、スルフィド、セレニド、テルリド、エーテル、スルファン、ケトン、エステル、アミド、ウレタン等の結合を含んでもよい。

【0007】(A)のエピチオ基を1個以上有する有機化合物の好ましい具体例は、エポキシ基(グリシジル基ではない)を有する化合物のエポキシ基の1個以上をエピチオ基に置換した化合物を代表例としてあげることができる。より具体的な例示方法をとるとすれば、以下を代表例としてあげることができる。

鎖状脂肪族骨格を有する有機化合物：1、1-ビス(エピチオエチル)メタン、1-(エピチオエチル)-1-(β-エピチオプロピル)メタン

- 10 1、1-ビス(β-エピチオプロピル)メタン  
 1-(エピチオエチル)-1-(β-エピチオプロピル)エタン、1、2-ビス(β-エピチオプロピル)エタン  
 1-(エピチオエチル)-3-(β-エピチオプロピル)ブタン、1、3-ビス(β-エピチオプロピル)ブロパン、1-(エピチオエチル)-4-(β-エピチオプロピル)ペンタン  
 1、4-ビス(β-エピチオプロピル)ブタン、1-(エピチオエチル)-5-(β-エピチオプロピル)ヘキサン、1-(エピチオエチル)-2-(γ-エピチオブチルチオ)エタン、1-(エピチオエチル)-2-[2-(γ-エピチオブチルチオ)エチルチオ]エタン、テトラキス(β-エピチオプロピル)メタン、1,1,1-トリス(β-エピチオプロピル)ブロパン、1,3-ビス(β-エピチオプロピル)-1-(β-エピチオプロピル)-2-チアブロパン、1,5-ビス(β-エピチオプロピル)-2,4-ビス(β-エピチオプロピル)-3-チアベンタン、  
 脂肪族環状骨格を有する化合物：1,3または1,4-ビス(エピチオエチル)シクロヘキサン、1,3または1,4-ビス(β-エピチオプロピル)シクロヘキサン、2,5-ビス(エピチオエチル)-1,4-ジチアン、2,5-ビス(β-エピチオプロピル)-1,4-ジチアン、4-エピチオエチル-1,2-シクロヘキセンスルフィド、4-エボキシ-1,2-シクロヘキセンスルフィド、等の脂肪族環状構造を1個有する化合物や、2,2-ビス[4-(エピチオエチル)シクロヘキシル]ブロパン、2,2-ビス[4-(β-エピチオプロピル)シクロヘキシル]ブロパン、ビス[4-(エピチオエチル)シクロヘキシル]メタン、ビス[4-(β-エピチオプロピル)シクロヘキシル]メタン、ビス[4-(β-エピチオプロピル)シクロヘキシル]スルフィド、ビス[4-(エピチオエチル)シクロヘキシル]スルフィド、等の脂肪族環状構造を2個有する化合物。
- 30 芳香族骨格を有する化合物：1,3または1,4-ビス(エピチオエチル)ベンゼン、1,3または1,4-ビス(β-エピチオプロピル)ベンゼン、等の芳香族骨格を1個有する化合物や、ビス[4-(エピチオエチル)フェニル]メタン、ビス[4-(β-エピチオプロピ
- 40

ル) フェニル] メタン、2, 2-ビス[4-(エピチオエチル) フェニル] プロパン、2, 2-ビス[4-( $\beta$ -エピチオプロピル) フェニル] プロパン、ビス[4-(エピチオエチル) フェニル] スルフィド、ビス[4-( $\beta$ -エピチオプロピル) フェニル] スルフィド、ビス[4-(エピチオエチル) フェニル] スルフォン、ビス[4-( $\beta$ -エピチオプロピル) フェニル] スルフォン、4, 4'-ビス(エピチオエチル) ピフェニル、4, 4'-ビス( $\beta$ -エピチオプロピル) ピフェニル、等の芳香族骨格を2個有する化合物。さらには、これらの化合物のエピチオ基の水素の少なくとも1個がメチル基で置換された化合物も例示となる。

【0008】(B) のエピチオアルキルオキシ基を1個以上有する有機化合物の好ましい具体例は、エビハロヒドリンから誘導されるエポキシ化合物のグリシジル基の1個以上をエピチオアルキルオキシ基(チオグリシジル基)に置換した化合物を代表例としてあげることができる。該エポキシ化合物の具体例としては、ヒドロキノン、カテコール、レゾルシン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールスルфон、ビスフェノールエーテル、ビスフェノールスルフィド、ハロゲン化ビスフェノールA、ノボラック樹脂等の多価フェノール化合物とエビハロヒドリンの縮合により製造されるフェノール系エポキシ化合物；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、アロビレングリコール、ジアロビレングリコール、ポリプロビレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトール、1, 3-または1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 3-または1, 4-シクロヘキサンジメノール、水添ビスフェノールA、ビスフェノールA・エチレンオキサイド付加物、ビスフェノールA・プロビレンオキサイド付加物等の多価アルコール化合物とエビハロヒドリンの縮合により製造されるアルコール系エポキシ化合物；アジピン酸、セバチン酸、ドデカンジカルボン酸、ダイマー酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘット酸、ナジック酸、マレイン酸、コハク酸、スマール酸、トリメリット酸、ベンゼンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ナフタリンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸等の多価カルボン酸化合物とエビハロヒドリンの縮合により製造されるグリシジルエステル系エポキシ化合物；エチレンジアミン、1, 2-ジアミノプロパン、1, 3-ジアミノブタン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキ

サン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、ビス-(3-アミノプロピル)エーテル、1, 2-ビス-(3-アミノプロポキシ)エタン、1, 3-ビス-(3-アミノプロポキシ)-2, 2'-ジメチルプロパン、1, 2-, 1, 3-または1, 4-ビスアミノシクロヘキサン、1, 3-あるいは1, 4-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1, 3-または1, 4-ビスアミノエチルシクロヘキサン、1, 3-または1, 4-ビスアミノプロピルシクロヘキサン、水添4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、イソホロンジアミン、1, 4-ビスアミノプロピルビペラジン、m-、またはp-フェニレンジアミン、2, 4-または2, 6-トリレンジアミン、m-、またはp-キシリレンジアミン、1, 5-または2, 6-ナフタレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 2-(4, 4'-ジアミノジフェニル)プロパン等の一級ジアミン、N, N'-ジメチルエチレンジアミン、N, N'-ジメチル-1, 2-ジアミノプロパン、N, N'-ジメチル-1, 3-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 2-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 3-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 4-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 5-ジアミノペンタン、N, N'-ジメチル-1, 6-ジアミノヘキサン、N, N'-ジメチル-1, 7-ジアミノヘプタン、N, N'-ジエチルエチレンジアミン、N, N'-ジエチル-1, 2-ジアミノプロパン、N, N'-ジエチル-1, 3-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 2-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 3-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 4-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 6-ジアミノヘキサン、ビペラジン、2-メチルビペラジン、2, 5-あるいは2, 6-ジメチルビペラジン、ホモビペラジン、1, 1-ジ-(4-ビペリジル)-メタン、1, 2-ジ-(4-ビペリジル)-エタン、1, 3-ジ-(4-ビペリジル)-プロパン、1, 4-ジ-(4-ビペリジル)-ブタン等の二級ジアミンとエビハロヒドリンの縮合により製造されるアミン系エポキシ化合物；上述の多価アルコール、フェノール化合物とジイソシアネートおよびグリシドール等から製造されるウレタン系エポキシ化合物等をあげることができる。より具体的な例示方法をとるならば、以下のものを代表例としてあげることができる。

鎖状脂肪族骨格を有する有機化合物：ビス( $\beta$ -エピチオプロピル)エーテル

ビス( $\beta$ -エピチオプロピルオキシ)メタン、1, 2-ビス( $\beta$ -エピチオプロピルオキシ)エタン、1, 3-ビス( $\beta$ -エピチオプロピルオキシ)プロパン、1, 2-ビス( $\beta$ -エピチオプロピルオキシ)プロパン、1-( $\beta$ -エピチオプロピルオキシ)-2-( $\beta$ -エピチオプロピルオキシメチル)プロパン、1, 4-ビス( $\beta$ -

エピチオプロビルオキシ)ブタン、1, 3-ビス(β-エピチオプロビルオキシ)ブタン、1-(β-エピチオプロビルオキシ)-3-(β-エピチオプロビルオキシメチル)ブタン、1, 5-ビス(β-エピチオプロビルオキシ)ベンタン、1-(β-エピチオプロビルオキシ)-4-(β-エピチオプロビルオキシメチル)ベンタン、1, 6-ビス(β-エピチオプロビルオキシ)ヘキサン、1-(β-エピチオプロビルオキシ)-5-(β-エピチオプロビルオキシメチル)ヘキサン、1-(β-エピチオプロビルオキシ)-2-[(2-β-エピチオプロビルオキシエチル)オキシ]エタン、1-(β-エピチオプロビルオキシ)-2-[(2-β-エピチオプロビルオキシエチル)オキシ]エタン等の鎖状有機化合物等を、また、テトラキス(β-エピチオプロビルオキシメチル)メタン、1, 1, 1-トリス(β-エピチオプロビルオキシメチル)プロパン、1, 5-ビス(β-エピチオプロビルオキシ)-2-(β-エピチオプロビルオキシメチル)-3-チアベンタン、1, 5-ビス(β-エピチオプロビルオキシ)-2, 4-ビス(β-エピチオプロビルオキシメチル)-3-チアベンタン、1-(β-エピチオプロビルオキシ)-2, 2-ビス(β-エピチオプロビルオキシメチル)-4-チアヘキサン、1, 5, 6-トリス(β-エピチオプロビルオキシ)-4-(β-エピチオプロビルオキシメチル)-3-チアヘキサン、1, 8-ビス(β-エピチオプロビルオキシ)-4-(β-エピチオプロビルオキシメチル)-3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス(β-エピチオプロビルオキシ)-4, 5ビス(β-エピチオプロビルオキシメチル)-3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス(β-エピチオプロビルオキシ)-4, 4-ビス(β-エピチオプロビルオキシメチル)-3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス(β-エピチオプロビルオキシ)-2, 4, 5-トリス(β-エピチオプロビルオキシメチル)-3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス(β-エピチオプロビルオキシ)-2, 5-ビス(β-エピチオプロビルオキシメチル)-3, 6-ジチアオクタン、1, 9-ビス(β-エピチオプロビルオキシ)-5-(β-エピチオプロビルオキシメチル)-5-[(2-β-エピチオプロビルオキシエチル)オキシメチル]-3, 7-ジチアノナン、1, 10-ビス(β-エピチオプロビルオキシ)-5, 6-ビス[(2-β-エピチオプロビルオキシエチル)オキシ]-3, 6, 9-トリチアデカン、1, 11-ビス(β-エピチオプロビルオキシ)-4, 8-ビス(β-エピチオプロビルオキシメチル)-3, 6, 9-トリチアウンデカン、1, 11-ビス(β-エピチオプロビルオキシ)-5, 7-ビス(β-エピチオプロビルオキシメチル)-3, 6, 9-トリチアウンデカン、1, 11-ビス(β-エピチオプロビルオキシ)-5, 7-[(2-β-エピチオプロビルオキシエチル)オキ

10 20 30 40 50

シメチル]-3, 6, 9-トリチアウンデカン、1, 1-ビス(β-エピチオプロビルオキシ)-4, 7-ビス(β-エピチオプロビルオキシメチル)-3, 6, 9-トリチアウンデカン等、  
脂肪族環状骨格を有する化合物：1, 3または1, 4-ビス(β-エピチオプロビルオキシ)シクロヘキサン、1, 3または1, 4-ビス(β-エピチオプロビルオキシメチル)シクロヘキサン、ビス[4-(β-エピチオプロビルオキシ)シクロヘキシル]メタン、2, 2-ビス[4-(β-エピチオプロビルオキシ)シクロヘキシル]プロパン、ビス[4-(β-エピチオプロビルオキシ)シクロヘキシル]スルフィド、2, 5-ビス(β-エピチオプロビルオキシメチル)-1, 4-ジチアン、2, 5-ビス(β-エピチオプロビルオキシエチルオキシメチル)-1, 4-ジチアン等、  
芳香族骨格を有する化合物：1, 3または1, 4-ビス(β-エピチオプロビルオキシ)ベンゼン、1, 3または1, 4-ビス(β-エピチオプロビルオキシメチル)ベンゼン、等の芳香族骨格を1個有する化合物や、ビス[4-(β-エピチオプロビルオキシ)フェニル]メタン、2, 2-ビス[4-(β-エピチオプロビルオキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(β-エピチオプロビルオキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(β-エピチオプロビルオキシ)フェニル]スルファン、4, 4'-ビス(β-エピチオプロビルオキシ)ビフェニル、等の芳香族骨格を2個有する化合物。さらには、これらの化合物のエピチオ基の水素の少なくとも1個がメチル基で置換された化合物も例示となる。  
【0009】(C)のエピチオアルキルチオ基を1個以上有する有機化合物の好ましい具体例は、メルカプト基を有する化合物とエビハロヒドリンから誘導されるエポキシ化合物のエポキシアルキルチオ基（具体的には、β-エポキシプロビルチオ基）の1個以上をエピチオアルキルチオ基に置換した化合物を代表例としてあげることができる。より具体的な例示方法をとるならば、以下のものを代表例としてあげることができる。  
鎖状脂肪族骨格を有する有機化合物：ビス(β-エピチオプロビル)スルフィド、ビス(β-エピチオプロビルチオ)メタン、1, 2-ビス(β-エピチオプロビルチオ)エタン、1, 3-ビス(β-エピチオプロビルチオ)プロパン、1, 2-ビス(β-エピチオプロビルチオ)メチル)プロパン、1, 4-ビス(β-エピチオプロビルチオ)ブタン、1, 3-ビス(β-エピチオプロビルチオ)ブタン、1-(β-エピチオプロビルチオ)-3-(β-エピチオプロビルチオメチル)ブタン、1, 4-ビス(β-エピチオプロビルチオ)ブタン、1-(β-エピチオプロビルチオ)-3-(β-エピチオプロビルチオメチル)ブタン、1, 5-ビス(β-エピチオプロビルチオ)ベンタン、1-(β-エピチオプロビルチオ)-4-(β-エピチオプロビルチオメチル)ベンタ

ン、1-( $\beta$ -エピチオプロビルチオ)-5-( $\beta$ -エピチオプロビルチオメチル)ヘキサン、1-( $\beta$ -エピチオプロビルチオ)-2-[ $(2-\beta\text{-エピチオプロビルチオエチル})\text{チオ}]エタン、1-( $\beta$ -エピチオプロビルチオ)-2-[ $(2-(2-\beta\text{-エピチオプロビルチオエチル})\text{チオ}]エタン、テトラキス( $\beta$ -エピチオプロビルチオメチル)メタン、1,1,1-トリス( $\beta$ -エピチオプロビルチオメチル)プロパン、1,5-ビス( $\beta$ -エピチオプロビルチオ)-2-( $\beta$ -エピチオプロビルチオメチル)-3-チアペンタ  
10 ン、1,5-ビス( $\beta$ -エピチオプロビルチオ)-2,4-ビス( $\beta$ -エピチオプロビルチオメチル)-3-チアペンタ、1-( $\beta$ -エピチオプロビルチオ)-2,2-ビス( $\beta$ -エピチオプロビルチオメチル)-4-チアヘキサン、1,5,6-トリス( $\beta$ -エピチオプロビルチオ)-4-( $\beta$ -エピチオプロビルチオメチル)-3-チアヘキサン、1,8-ビス( $\beta$ -エピチオプロビルチオ)-4-( $\beta$ -エピチオプロビルチオメチル)-3,6-ジチアオクタン、1,8-ビス( $\beta$ -エピチオプロビルチオ)-4,5ビス( $\beta$ -エピチオプロビルチオメチル)-3,6-ジチアオクタン、1,8-ビス( $\beta$ -エピチオプロビルチオ)-4,4-ビス( $\beta$ -エピチオプロビルチオメチル)-3,6-ジチアオクタ  
20 ン、1,8-ビス( $\beta$ -エピチオプロビルチオ)-2,4,5-トリス( $\beta$ -エピチオプロビルチオメチル)-3,6-ジチアオクタン、1,8-ビス( $\beta$ -エピチオプロビルチオ)-2,5-ビス( $\beta$ -エピチオプロビルチオメチル)-3,6-ジチアオクタン、1,9-ビス( $\beta$ -エピチオプロビルチオ)-5-( $\beta$ -エピチオプロビルチオメチル)-5-[ $(2-\beta\text{-エピチオプロビルチオエチル})\text{チオメチル}]$ -3,7-ジチアナノン、1,10-ビス( $\beta$ -エピチオプロビルチオ)-5,6-ビス[ $(2-\beta\text{-エピチオプロビルチオエチル})\text{チオ}]$ -3,6,9-トリチアデカン、1,11-ビス( $\beta$ -エピチオプロビルチオ)-4,8-ビス( $\beta$ -エピチオプロビルチオメチル)-3,6,9-トリチアウ  
30 ンデカン、1,11-ビス( $\beta$ -エピチオプロビルチオ)-5,7-ビス( $\beta$ -エピチオプロビルチオメチル)-3,6,9-トリチアウンデカン、1,11-ビス( $\beta$ -エピチオプロビルチオ)-5,7-[ $(2-\beta\text{-エピチオプロビルチオエチル})\text{チオメチル}]$ -3,6,9-トリチアウンデカン、1,11-ビス( $\beta$ -エピチオプロビルチオ)-4,7-ビス( $\beta$ -エピチオプロビルチオメチル)-3,6,9-トリチアウンデカン等$$

エステル基とエピチオアルキルチオ基を有する鎖状化合物：テトラ[ $2-(\beta\text{-エピチオプロビルチオ})\text{アセチルメチル}]$ メタン、1,1,1-トリ[ $2-(\beta\text{-エピチオプロビルチオ})\text{アセチルメチル}]$ プロパン、テトラ[ $2-(\beta\text{-エピチオプロビルチオメチル})\text{アセチルメチル}]$

50 チル]メタン、1,1,1-トリ[ $2-(\beta\text{-エピチオプロビルチオメチル})\text{アセチルメチル}]$ プロパン等

脂肪族環状骨格を有する化合物：1,3または1,4-ビス( $\beta$ -エピチオプロビルチオ)シクロヘキサン、1,3または1,4-ビス( $\beta$ -エピチオプロビルチオメチル)シクロヘキサン2,5-ビス( $\beta$ -エピチオプロビルチオメチル)-1,4-ジチアン、2,5-ビス( $\beta$ -エピチオプロビルチオエチルチオメチル)-1,4-ジチア2,5-ビス( $\beta$ -エピチオプロビルチオメチル)-1,4-ジチアン、2,5-ビス( $\beta$ -エピチオプロビルチオエチルチオメチル)-1,4-ジチア等の脂肪族環状骨格を1個有する化合物や、ビス[4-( $\beta$ -エピチオプロビルチオ)シクロヘキシル]メタン、2,2-ビス[4-( $\beta$ -エピチオプロビルチオ)シクロヘキシル]プロパン、ビス[4-( $\beta$ -エピチオプロビルチオ)シクロヘキシル]スルフィド、等の脂肪族環状骨格を2個有する化合物。

芳香族骨格を有する化合物：1,3または1,4-ビス( $\beta$ -エピチオプロビルチオ)ベンゼン、1,3または1,4-ビス( $\beta$ -エピチオプロビルチオメチル)ベンゼン、等の芳香族骨格を1個有する化合物や、ビス[4-( $\beta$ -エピチオプロビルチオ)フェニル]メタン、2,2-ビス[4-( $\beta$ -エピチオプロビルチオ)フェニル]プロパン、ビス[4-( $\beta$ -エピチオプロビルチオ)フェニル]スルフィド、ビス[4-( $\beta$ -エピチオプロビルチオ)フェニル]スルフォン、4,4'-ビス( $\beta$ -エピチオプロビルチオ)ビフェニル等等の芳香族骨格を2個有する化合物。さらには、これらの化合物の $\beta$ -エピチオプロビル基の水素の少なくとも1個がメチル基で置換された化合物も具体例となる。

【0010】(D)エピチオアルキルセレノ基を有する有機化合物の好ましい具体例は、金属セレン、アルカリ金属セレニド、アルカリ金属セレノール、アルキル(アリール)セレノール、セレン化水素等のセレン化合物とエピハロヒドリンから誘導されるエポキシ化合物のエポキシアルキルセレノ基(具体的には、 $\beta$ -エポキシプロビルセレノ基)の1個以上をエピチオアルキルセレノ基に置換した化合物を代表例としてあげることができる。より具体的な例示方法をとるならば、以下のものを代表例としてあげることができる。

鎖状脂肪族骨格を有する有機化合物：ビス( $\beta$ -エピチオプロビル)セレニド、ビス( $\beta$ -エピチオプロビル)ジセレニド、ビス( $\beta$ -エピチオプロビル)トリセレニド、ビス( $\beta$ -エピチオプロビルセレノ)メタン、1,2-ビス( $\beta$ -エピチオプロビルセレノ)エタン、1,3-ビス( $\beta$ -エピチオプロビルセレノ)プロパン、1,2-ビス( $\beta$ -エピチオプロビルセレノ)プロパン、1-( $\beta$ -エピチオプロビルセレノ)-2-( $\beta$ -エピチオプロビルセレノメチル)プロパン、1,4-ビス( $\beta$ -エピチオプロビルセレノ)ブタン、1,3-ビ

11

ス(β-エピチオプロビルセレノ)ブタン、1-(β-エピチオプロビルセレノ)-3-(β-エピチオプロビルセレノメチル)ブタン、1, 5-ビス(β-エピチオプロビルセレノ)ベンタン、1-(β-エピチオプロビルセレノ)-4-(β-エピチオプロビルセレノメチル)ベンタン、1, 6-ビス(β-エピチオプロビルセレノ)ヘキサン、1-(β-エピチオプロビルセレノ)-5-(β-エピチオプロビルセレノメチル)ヘキサン、1-(β-エピチオプロビルセレノ)-2-[ (2-β-エピチオプロビルセレノエチル)チオ]エタン、1-(β-エピチオプロビルセレノ)-2-[ (2-(2-β-エピチオプロビルセレノエチル)セレノエチル)チオ]エタン、テトラキス(β-エピチオプロビルセレノメチル)メタン、1, 1, 1-トリス(β-エピチオプロビルセレノメチル)プロパン、1, 5-ビス(β-エピチオプロビルセレノ)-2-(β-エピチオプロビルセレノメチル)-3-チアベンタン、1, 5-ビス(β-エピチオプロビルセレノ)-2, 4-ビス(β-エピチオプロビルセレノメチル)-3-チアベンタン、1-(β-エピチオプロビルセレノ)-2, 2-ビス(β-エピチオプロビルセレノメチル)-4-チアヘキサン、1, 5, 6-トリス(β-エピチオプロビルセレノ)-4-(β-エピチオプロビルセレノメチル)-3-チアヘキサン、1, 8-ビス(β-エピチオプロビルセレノ)-4-(β-エピチオプロビルセレノメチル)-3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス(β-エピチオプロビルセレノ)-4, 5ビス(β-エピチオプロビルセレノメチル)-3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス(β-エピチオプロビルセレノ)-4, 4-ビス(β-エピチオプロビルセレノメチル)-3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス(β-エピチオプロビルセレノ)-2, 4, 5-トリス(β-エピチオプロビルセレノメチル)-3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス(β-エピチオプロビルセレノ)-2, 5-ビス(β-エピチオプロビルセレノメチル)-3, 6-ジチアオクタン、1, 9-ビス(β-エピチオプロビルセレノ)-5-(β-エピチオプロビルセレノメチル)-5-[ (2-β-エピチオプロビルセレノエチル)セレノメチル]-3, 7-ジチアノナン、1, 10-ビス(β-エピチオプロビルセレノ)-5, 6-ビス[(2-β-エピチオプロビルセレノエチル)チオ]-3, 6, 9-トリチアデカン、1, 11-ビス(β-エピチオプロビルセレノ)-4, 8-ビス(β-エピチオプロビルセレノメチル)-3, 6, 9-トリチアウンデカン、1, 1-ビス(β-エピチオプロビルセレノ)-5, 7-ビス(β-エピチオプロビルセレノメチル)-3, 6, 9-トリチアウンデカン、1, 11-ビス(β-エピチオプロビルセレノ)-5, 7-[ (2-β-エピチオプロビルセレノエチル)セレノメチル]-3, 6, 9-トリチアウンデカン、1, 11-ビス(β-エピチオプロビ

12

ルセレノ)-4, 7-ビス(β-エピチオプロビルセレノメチル)-3, 6, 9-トリチアウンデカン、テトラ[2-(β-エピチオプロビルセレノ)アセチルメチル]メタン、1, 1, 1-トリ[2-(β-エピチオプロビルセレノ)アセチルメチル]プロパン、テトラ[2-(β-エピチオプロビルセレノメチル)アセチルメチル]メタン、1, 1, 1-トリ[2-(β-エピチオプロビルセレノメチル)アセチルメチル]プロパン、ビス(5, 6-エピチオ-3-セレノヘキシル)セレニド、2, 3-ビス(6, 7-チオエポキシ-1-セレナ-4-セレノヘプチル)-1-(3, 4-チオエポキシ-1-セレノブチル)プロパン、1, 1, 3, 3, -テトラキス(4, 5-チオエポキシ-2-セレノペンチル)-2-セレナプロパン、ビス(4, 5-チオエポキシ-2-セレノペンチル)-3, 6, 9-トリセレナウンデカン-1, 11-ビス(3, 4-チオエポキシ-1-セレノブチル)、1, 4-ビス(3, 4-チオエポキシ-1-セレノブチル)-2, 3-ビス(6, 7-チオエポキシ-1-セレノヘプチル)ブタン、トリス(4, 5-チオエポキシ-2-セレノペンチル)-3-セレナ-6-チアオクタン-1, 8-ビス(3, 4-チオエポキシ-1-セレノブチル)、ビス(5, 6-エピチオ-3-セレノヘキシル)テルリド、2, 3-ビス(6, 7-チオエポキシ-1-テルラ-4-セレノヘプチル)-1-(3, 4-チオエポキシ-1-セレノブチル)プロパン、1, 1, 3, 3, -テトラキス(4, 5-チオエポキシ-2-セレノペンチル)-2-テルラプロパン、ビス(4, 5-チオエポキシ-2-セレノペンチル)-3, 6, 9-トリテレラウンデカン-1, 11-ビス(3, 4-チオエポキシ-1-セレノブチル)、1, 4-ビス(3, 4-チオエポキシ-1-セレノブチル)-2, 3-ビス(6, 7-チオエポキシ-1-テルラ-4-セレノヘプチル)ブタン、トリス(4, 5-チオエポキシ-2-セレノペンチル)-3-テルラ-6-チアオクタン-1, 8-ビス(3, 4-チオエポキシ-1-セレノブチル)等  
脂肪族環状骨格を有する化合物：(1, 3または1, 4)-ビス(β-エピチオプロビルセレノ)シクロヘキサン、(1, 3または1, 4)-ビス(β-エピチオプロビルセレノメチル)シクロヘキサン、ビス[4-(β-エピチオプロビルセレノ)シクロヘキシル]メタン、2, 2-ビス[4-(β-エピチオプロビルセレノ)シクロヘキシル]プロパン、ビス[4-(β-エピチオプロビルセレノ)シクロヘキシル]スルフィド、2, 5-ビス(β-エピチオプロビルセレノメチル)-1, 4-ジチアン、2, 5-ビス(β-エピチオプロビルセレノエチルチオメチル)-1, 4-ジチアン、(2, 3または2, 5または2, 6)-ビス(3, 4-エピチオ-1-セレノブチル)-1, 4-ジセレン、(2, 3または2, 5または2, 6)-ビス(4, 5-エピチオ-

13

2-セレノベンチル) -1, 4-ジセレナン、(2, 4または2, 5または5, 6)-ビス(3, 4-エピチオ-1-セレノブチル) -1, 3-ジセレナン、(2, 4または2, 5または5, 6)-ビス(4, 5-エピチオ-2-セレノベンチル) -1, 3-ジセレナン、(2, 3または2, 5または2, 6または3, 5)-ビス(3, 4-エピチオ-1-セレノブチル) -1-チア-4-セレナン、(2, 4または4, 5)-ビス(3, 4-エピチオ-1-セレノブチル) -1、3-ジセレノラン、(2, 4または4, 5)-ビス(4, 5-エピチオ-2-セレノベンチル) -1、3-ジセレノラン、(2, 4または2, 5または4, 5)-ビス(3, 4-エピチオ-1-セレノブチル) -1-チア-3-セレノラン、(2, 4または2, 5または4, 5)-ビス(4, 5-エピチオ-2-セレノベンチル) -1-チア-3-セレノラン、2, 6-ビス(4, 5-エピチオ-2-セレノベンチル)-1, 3, 5-トリセレンан、ビス(3, 4-エピチオ-1-セレノブチル) トリシクロセレナオクタン、ビス(3, 4-エピチオ-1-セレノブチル) ジシクロセレナノナン、(2, 3または2, 4または2, 5または3, 4)-ビス(3, 4-エピチオ-1-セレノブチル) セレノファン、(2, 3または2, 4または2, 5または3, 4)-ビス(4, 5-エピチオ-2-セレノベンチル) セレノファン、2-(4, 5-チオエポキシ-2-セレノベンチル) -5-(3, 4-チオエポキシ-1-セレノブチル) -1-セレナシクロヘキサン、(2, 3または2, 4または2, 5または2, 6または3, 4または3, 5または4, 5)-ビス(4, 5-チオエポキシ-2-セレノベンチル) -1-セレナシクロヘキサン、(2, 3または2, 5または2, 6)-ビス(3, 4-エピチオ-1-セレノブチル) -1, 4-ジテルラン、(2, 3または2, 5または2, 6)-ビス(4, 5-エピチオ-2-セレノベンチル) -1, 4-ジテルラン、(2, 4または2, 5または5, 6)-ビス(3, 4-エピチオ-1-セレノブチル) -1, 3-ジテルラン、(2, 4または2, 5または5, 6)-ビス(4, 5-エピチオ-2-セレノベンチル) -1, 3-ジテルラン、(2, 3または2, 5または2, 6または3, 5)-ビス(3, 4-エピチオ-1-セレノブチル) -1-チア-4-テルラン、(2, 3または2, 5または2, 6または3, 5)-ビス(4, 5-エピチオ-2-セレノベンチル) -1-チア-4-テルラン、(2, 4または4, 5)-ビス(3, 4-エピチオ-1-セレノブチル) -1, 3-ジテルロラン、(2, 4または4,

14

5)-ビス(4, 5-エピチオ-2-セレノベンチル) -1, 3-ジテルロラン、(2, 4または2, 5または4, 5)-ビス(3, 4-エピチオ-1-セレノブチル) -1-チア-3-テルロラン、(2, 4または2, 5または4, 5)-ビス(4, 5-エピチオ-2-セレノベンチル) -1-チア-3-テルロラン、2, 6-ビス(4, 5-エピチオ-2-セレノベンチル)-1, 3, 5-トリテルラン、ビス(3, 4-エピチオ-1-セレノブチル) トリシクロテルラオクタン、ビス(3, 4-エピチオ-1-セレノブチル) ジシクロテルラノナン、(2, 3または2, 4または2, 5または3, 4)-ビス(3, 4-エピチオ-1-セレノブチル) テルロファン、(2, 3または2, 4または2, 5または3, 4)-ビス(4, 5-エピチオ-2-セレノベンチル) テルロファン、2-(4, 5-チオエポキシ-2-セレノベンチル) -5-(3, 4-チオエポキシ-1-セレノブチル) -1-テルラシクロヘキサン、(2, 3または2, 4または2, 5または2, 6または3, 4または3, 5または4, 5)-ビス(3, 4-チオエポキシ-1-セレノブチル) -1-テルラシクロヘキサン等  
芳香族骨格を有する化合物：(1, 3または1, 4)-ビス( $\beta$ -エピチオプロビルセレノ)ベンゼン、(1, 3または1, 4)-ビス( $\beta$ -エピチオプロビルセレノメチル)ベンゼン、ビス[4-( $\beta$ -エピチオプロビルセレノ)フェニル]メタン、2, 2-ビス[4-( $\beta$ -エピチオプロビルセレノ)フェニル]プロパン、ビス[4-( $\beta$ -エピチオプロビルセレノ)フェニル]スルフィド、ビス[4-( $\beta$ -エピチオプロビルセレノ)フェニル]スルフォン、4, 4'-ビス( $\beta$ -エピチオプロビルセレノ)ビフェニル等  
さらには、これらの化合物の $\beta$ -エピチオプロビル基の水素の少なくとも1個がメチル基で置換された化合物も具体例となる。  
【0011】(E)エピチオアルキルテルロ基を有する有機化合物の好ましい具体例は、金属テルル、アルカリ金属テルリド、アルカリ金属テルロール、アルキル(アリール)テルロール、テルル化水素等のテルル化合物とエピハロヒドリンから誘導されるエポキシ化合物のエポキシアルキルテルロ基(具体的には、 $\beta$ -エポキシプロビルテルロ基)の1個以上をエピチオアルキルテルロ基に置換した化合物を代表例としてあげることができる。より具体的な例示方法をとるならば、以下のものを代表例としてあげることができる。  
鎖状脂肪族骨格を有する有機化合物：ビス( $\beta$ -エピチオプロビル)テルリド、ビス( $\beta$ -エピチオプロビル)ジテルリド、ビス( $\beta$ -エピチオプロビル)トリテルリ

15

ド、ビス(β-エピチオプロビルテルロ)メタン、1, 2-ビス(β-エピチオプロビルテルロ)エタン、1, 3-ビス(β-エピチオプロビルテルロ)プロパン、1, 2-ビス(β-エピチオプロビルテルロ)プロパン、1-(β-エピチオプロビルテルロメチル)プロパン、1, 4-ビス(β-エピチオプロビルテルロ)ブタン、1, 3-ビス(β-エピチオプロビルテルロ)ブタン、1-(β-エピチオプロビルテルロ)-3-(β-エピチオプロビルテルロメチル)ブタン、1, 5-ビス(β-エピチオプロビルテルロ)ペンタン、1-(β-エピチオプロビルテルロ)-4-(β-エピチオプロビルテルロメチル)ペンタン、1, 6-ビス(β-エピチオプロビルテルロ)ヘキサン、1-(β-エピチオプロビルテルロ)-5-(β-エピチオプロビルテルロメチル)ヘキサン、1-(β-エピチオプロビルテルロ)-2-[2-(2-β-エピチオプロビルテルロエチル)チオ]エタン、1-(β-エピチオプロビルテルロ)-2-[2-(2-β-エピチオプロビルテルロエチル)テルロエチル]チオ]エタン、テトラキス(β-エピチオプロビルテルロメチル)メタン、1, 1, 1-トリス(β-エピチオプロビルテルロメチル)プロパン、1, 5-ビス(β-エピチオプロビルテルロ)-2-(β-エピチオプロビルテルロメチル)-3-チアペンタン、1, 5-ビス(β-エピチオプロビルテルロ)-2, 4-ビス(β-エピチオプロビルテルロメチル)-3-チアペンタン、1-(β-エピチオプロビルテルロ)-2, 2-ビス(β-エピチオプロビルテルロメチル)-4-チアヘキサン、1, 5, 6-トリス(β-エピチオプロビルテルロ)-4-(β-エピチオプロビルテルロメチル)-3-チアヘキサン、1, 8-ビス(β-エピチオプロビルテルロ)-4-(β-エピチオプロビルテルロメチル)-3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス(β-エピチオプロビルテルロ)-4, 5-ビス(β-エピチオプロビルテルロメチル)-3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス(β-エピチオプロビルテルロ)-4, 4-ビス(β-エピチオプロビルテルロメチル)-3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス(β-エピチオプロビルテルロ)-2, 4, 5-トリス(β-エピチオプロビルテルロメチル)-3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス(β-エピチオプロビルテルロ)-2, 5-ビス(β-エピチオプロビルテルロメチル)-3, 6-ジチアオクタン、1, 9-ビス(β-エピチオプロビルテルロ)-5-(β-エピチオプロビルテルロメチル)-5-[2-(2-β-エピチオプロビルテルロエチル)セレノメチル]-3, 7-ジチアナノン、1, 10-ビス(β-エピチオプロビルテルロ)-5, 6-ビス[(2-β-エピチオプロビルテルロエチル)チオ]-3, 6, 9-トリチアデカン、1, 11-ビス(β-エピチオプロビルテルロ)-4, 8-ビス(β-エピチオプロビルテル

16

ロメチル)-3, 6, 9-トリチアウンデカン、1, 1-ビス(β-エピチオプロビルテルロ)-5, 7-ビス(β-エピチオプロビルテルロメチル)-3, 6, 9-トリチアウンデカン、1, 11-ビス(β-エピチオプロビルテルロ)-5, 7-[2-(2-β-エピチオプロビルテルロエチル)セレノメチル]-3, 6, 9-トリチアウンデカン、1, 11-ビス(β-エピチオプロビルテルロ)-4, 7-ビス(β-エピチオプロビルテルロメチル)-3, 6, 9-トリチアウンデカン、テトラ[2-(β-エピチオプロビルテルロ)アセチルメチル]メタン、1, 1, 1-トリ[2-(β-エピチオプロビルテルロ)アセチルメチル]プロパン、テトラ[2-(β-エピチオプロビルテルロメチル)アセチルメチル]メタン、1, 1, 1-トリ[2-(β-エピチオプロビルテルロメチル)アセチルメチル]プロパン、ビス(5, 6-エピチオ-3-テルロヘキシル)セレン二ド、2, 3-ビス(6, 7-チオエポキシ-1-セレナ-4-テルロヘプチル)-1-(3, 4-チオエポキシ-1-テルロブチル)プロパン、1, 1, 3, 3, -テトラキス(4, 5-チオエポキシ-2-テルロベンチル)-2-セレナプロパン、ビス(4, 5-チオエポキシ-2-テルロベンチル)-3, 6, 9-トリセレナウンデカン-1, 11-ビス(3, 4-チオエポキシ-1-テルロブチル)、1, 4-ビス(3, 4-チオエポキシ-1-テルロブチル)-2, 3-ビス(6, 7-チオエポキシ-1-セレナ-4-テルロヘプチル)ブタン、トリス(4, 5-チオエポキシ-2-テルロベンチル)-3-セレナ-6-チアオクタン-1, 8-ビス(3, 4-チオエポキシ-1-テルロブチル)、ビス(5, 6-エピチオ-3-テルロヘキシル)テルリド、2, 3-ビス(6, 7-チオエポキシ-1-テルラ-4-テルロヘプチル)-1-(3, 4-チオエポキシ-1-テルロブチル)プロパン、1, 1, 3, 3, -テトラキス(4, 5-チオエポキシ-2-テルロベンチル)-2-テルラブロパン、ビス(4, 5-チオエポキシ-2-テルロベンチル)-3, 6, 9-トリテレラウンデカン-1, 11-ビス(3, 4-チオエポキシ-1-テルロブチル)、1, 4-ビス(3, 4-チオエポキシ-1-テルロブチル)-2, 3-ビス(6, 7-チオエポキシ-1-テルラ-4-テルロヘプチル)ブタン、トリス(4, 5-チオエポキシ-2-テルロベンチル)-3-テルラ-6-チアオクタン-1, 8-ビス(3, 4-チオエポキシ-1-テルロブチル)等  
脂肪族環状骨格を有する化合物：(1, 3または1, 4)-ビス(β-エピチオプロビルテルロ)シクロヘキサン、(1, 3または1, 4)-ビス(β-エピチオプロビルテルロメチル)シクロヘキサン、ビス[4-(β-エピチオプロビルテルロ)シクロヘキシル]メタン、2, 2-ビス[4-(β-エピチオプロビルテルロ)シクロヘキシル]プロパン、ビス[4-(β-エピチオ

17

アロビルテルロ) シクロヘキシル] スルフィド、2, 5-ビス(β-エピチオプロビルテルロメチル) -1, 4-ジチアン、2, 5-ビス(β-エピチオプロビルテルロエチルチオメチル) -1, 4-ジチアン、(2, 3または2, 5または2, 6)-ビス(3, 4-エピチオ-1-テルロブチル) -1, 4-ジセレナン、(2, 3または2, 5または2, 6)-ビス(4, 5-エピチオ-2-テルロベンチル) -1, 4-ジセレナン、(2, 4または2, 5または5, 6)-ビス(3, 4-エピチオ-1-テルロブチル) -1, 3-ジセレナン、(2, 4または2, 5または5, 6)-ビス(4, 5-エピチオ-2-テルロベンチル) -1, 3-ジセレナン、(2, 3または2, 5または2, 6または3, 5)-ビス(3, 4-エピチオ-1-テルロブチル) -1-チア-4-セレナン、(2, 3または2, 5または2, 6または3, 5)-ビス(4, 5-エピチオ-2-テルロベンチル) -1-チア-4-セレナン、(2, 4または4, 5)-ビス(3, 4-エピチオ-1-テルロブチル) -1, 3-ジセレノラン、(2, 4または4, 5)-ビス(4, 5-エピチオ-2-テルロベンチル) -1, 3-ジセレノラン、(2, 4または2, 5または4, 5)-ビス(3, 4-エピチオ-1-テルロブチル) -1-チア-3-セレノラン、(2, 4または2, 5または4, 5)-ビス(4, 5-エピチオ-2-テルロベンチル) -1-チア-3-セレノラン、2, 6-ビス(4, 5-エピチオ-2-テルロベンチル)-1, 3, 5-トリセレナン、ビス(3, 4-エピチオ-1-テルロブチル) トリシクロセレナオクタン、ビス(3, 4-エピチオ-1-テルロブチル) ジシクロセレナノナン、(2, 3または2, 4または2, 5または3, 4)-ビス(3, 4-エピチオ-1-テルロブチル) セレノファン、(2, 3または2, 4または2, 5または3, 4)-ビス(4, 5-エピチオ-2-テルロベンチル) セレノファン、2-(4, 5-チオエポキシー-2-テルロベンチル) -5-(3, 4-チオエポキシー-1-テルロブチル) -1-セレナシクロヘキサン、(2, 3または2, 4または2, 5または2, 6または3, 4または3, 5または4, 5)-ビス(3, 4-チオエポキシー-1-テルロブチル) -1-セレナシクロヘキサン、(2, 3または2, 4または2, 5または2, 6または3, 4または3, 5または4, 5)-ビス(4, 5-チオエポキシー-2-テルロベンチル) -1-セレナシクロヘキサン、(2, 3または2, 5または2, 6または3, 4または3, 5または4, 5)-ビス(3, 4-エピチオ-1-テルロブチル) -1, 4-ジテルラン、(2, 3または2, 5または2, 6)-ビス(4, 5-エピチオ-2-テルロベンチル) -1, 4-ジテルラン、(2, 4または2, 5または5, 6)-ビス(3, 4-エピチオ-1-テルロブチル) -1, 3-ジテルラン、(2, 4または2, 5または5, 6)-ビス(4, 5-エピチオ-2-テルロベンチル) -1, 3-ジテル

18

ラン、(2, 3または2, 5または2, 6または3, 5)-ビス(3, 4-エピチオ-1-テルロブチル) -1-チア-4-テルラン、(2, 3または2, 5または2, 6または3, 5)-ビス(4, 5-エピチオ-2-テルロベンチル) -1-チア-4-テルラン、(2, 4または4, 5)-ビス(3, 4-エピチオ-1-テルロブチル) -1, 3-ジテルラン、(2, 4または4, 5)-ビス(4, 5-エピチオ-2-テルロベンチル) -1, 3-ジテルラン、(2, 4または2, 5または4, 5)-ビス(3, 4-エピチオ-1-テルロブチル) -1-チア-3-テルラン、(2, 4または2, 5または4, 5)-ビス(4, 5-エピチオ-2-テルロベンチル) -1-チア-3-テルラン、2, 6-ビス(4, 5-エピチオ-2-テルロベンチル)-1, 3, 5-トリテルラン、ビス(3, 4-エピチオ-1-テルロブチル) トリシクロテルラオクタン、ビス(3, 4-エピチオ-1-テルロブチル) ジシクロテルラノナン、(2, 3または2, 4または2, 5または3, 4)-ビス(3, 4-エピチオ-1-テルロブチル) テルロファン、(2, 3または2, 4または2, 5または3, 4)-ビス(4, 5-エピチオ-2-テルロベンチル) テルロファン、2-(4, 5-チオエポキシー-2-テルロベンチル) -5-(3, 4-チオエポキシー-1-テルロブチル) -1-テルラシクロヘキサン、(2, 3または2, 4または2, 5または2, 6または3, 4または3, 5または4, 5)-ビス(3, 4-チオエポキシー-1-テルロブチル) -1-テルラシクロヘキサン、(2, 3または2, 4または2, 5または2, 6または3, 4または3, 5または4, 5)-ビス(4, 5-チオエポキシー-2-テルロベンチル) -1-テルラシクロヘキサン等  
芳香族骨格を有する化合物：(1, 3または1, 4)-ビス(β-エピチオプロビルテルロ) ベンゼン、(1, 3または1, 4)-ビス(β-エピチオプロビルテルロメチル) ベンゼン、ビス[4-(β-エピチオプロビルテルロ) フェニル] メタン、2, 2-ビス[4-(β-エピチオプロビルテルロ) フェニル] プロパン、ビス[4-(β-エピチオプロビルテルロ) フェニル] スルフィド、ビス[4-(β-エピチオプロビルテルロ) フェニル] スルファン、4, 4'-ビス(β-エピチオプロビルテルロ) ピフェニル等  
さらには、これらの化合物のβ-エピチオプロビル基の水素の少なくとも1個がメチル基で置換された化合物も具体例となる。  
【0012】さらには、不飽和基を有する有機化合物も上述の(A)～(E)に含まれる。これらの好ましい具体的例示としては、ビニルフェニルチオグリシジルエーテル、ビニルベンジルチオグリシジルエーテル、チオグリシジルメタクリレート、チオグリシジルアクリレート、アリルチオグリシジルエーテル等、をあげることが

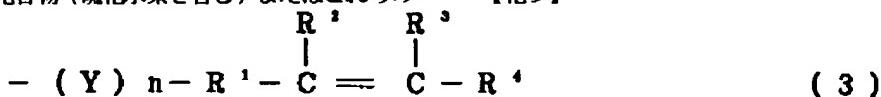
できる。

【0013】また、これ以外にも、エピチオ基を1個有する化合物の具体例として、エチレンスルフィド、プロピレスルフィド、チオグリシドール等の化合物類、酢酸、プロピオン酸、安息香酸等のモノカルボン酸のチオグリシジルエステル類、メチルチオグリシジルエーテル、エチルチオグリシジルエーテル、プロピルチオグリシジルエーテル、ブチルチオグリシジルエーテル等のチオグリシジルエーテル類をあげることができる。

【0014】以上の中より好ましいのは、(B)エピチオアルキルオキシ基を有する有機化合物、(C)エピチオアルキルチオ基を有する有機化合物、(D)エピチオアルキルセレノ基を有する有機化合物または(E)エピチオアルキルテルロ基を有する有機化合物であり、特に好ましいのは、(C)エピチオアルキルチオ基を有する有機化合物または(D)エピチオアルキルセレノ基を有する有機化合物である。特に好ましいものの具体例は、上述の具体的例示である $\beta$ -エピチオプロビルチオ基または $\beta$ -エピチオプロビルセレノ基を有する鎖状化合物、分岐状化合物、脂肪族環状化合物、芳香族化合物、ヘテロ環化合物等である。

【0015】本発明で(2)式のエピスルフィド化合物を製造する際に原料となる対応する(1)式で表されるエポキシ化合物とは、(2)式の三員環中の硫黄原子が酸素原子に置換しただけで、他の構造に変化はない。すなわち、式中のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびYは同一である。

【0016】発明において(2)式のエビスルフィド化合物を製造する際に原料となる対応する(1)式のエボキシ化合物は、①アルキルリチウムやグリニヤルに代表されるカルボアニオン、ヒドロキシ基を有する化合物(水を含む)またはこれらの金属塩等、②メルカブト基を有する硫黄化合物(硫化水素を含む)またはこれらの



(式中、R<sup>1</sup> は炭素数0～10の炭化水素、R<sup>2</sup>，R<sup>3</sup>，R<sup>4</sup> はそれぞれ炭素数1～10の炭化水素基または水素を示す。YはO、S、SeまたはTeを示し、nは0または1を示す。)

【0018】本発明で(1)式で表されるエポキシ化合物から(2)式のエピスルフィド化合物を製造する際には、該エポキシ化合物のエーテル構造をスルフィド構造に変換するチア化剤としてはチオシアノ酸塩を使用する。使用するチアシアノ酸塩としては、アルカリまたはアルカリ土類金属のチオシアノ酸塩、チオシアノ酸アンモニウムを使用し、これらを併用しても構わない。具体的に好ましいチオシアノ酸塩は、チオシアノ酸カリウム、チオシアノ酸ナトリウム、チオシアノ酸カルシウム

\* 金属塩等、③セレノール基を有するセレン化合物またはこれらの金属塩等、または④テルロール基を有するテルル化合物またはこれらの金属塩等と、エビハロヒドリンまたはアルキルエビハロヒドリンを反応させて製造される。本反応は必要に応じてテトラブチルアンモニウムブロマイドに代表される相関移動触媒、界面活性剤、アルカリ等を使用しても構わない。エピクロルヒドリンもしくはアルキルエビハロヒドリン化合物は、上述の①アルキルリチウムやグリニヤルに代表されるカルボアニオン、ヒドロキシ基を有する化合物（水を含む）またはこれらの金属塩等、②メルカプト基を有する硫黄化合物（硫化水素を含む）またはこれらの金属塩等、③セレノール基を有するセレン化合物またはこれらの金属塩等、または④テルロール基を有するテルル化合物またはこれらの金属塩等に対して、理論量以上を使用するが、生成物の純度、反応速度、経済性等を重視するのであれば、これ以下でもこれ以上の量を使用してもかまわない。すなわち、生成物の純度、反応速度、経済性等を重視するのであれば、これ以下でもこれ以上の量を使用してもかまわない。好ましくは理論量～理論量の10倍モル使用し反応する。より好ましくは理論量～理論量の5倍モルを使用し反応する。反応は、無溶媒あるいは溶媒中のいずれでもかまわない。具体例としては、水、アルコール類、エーテル類、芳香族炭化水素類、ハログン化炭化水素類等があげられる。反応温度は通常0～100°Cで実施されるが、好ましくは0～60°Cである。反応時間は上記の各種条件下で反応が完結する時間であればかまわないが通常10時間以下が適当である。

【0017】式(1)のエポキシ化合物の別の製法として、対応する式(3)で表される不飽和化合物を有機過酸、アルキルヒドロペルオキサイド、過酸化水素等による酸化により製造する方法もあげられる。

【化5】

※ム、チオシアノ酸バリウム、チオシアノ酸アンモニウムである。また、チオシアノ酸塩は、(1)式のエポキシ

0 化合物のエポキシ基数に対応するモル数、すなわち理論量を使用するが、生成物の純度、反応速度、経済性等を重視するのであれば、これ以下でもこれ以上の量を使用してもかまわない。好ましくは理論量～理論量の5倍モル使用し反応させる。より好ましくは理論量～理論量の2.5倍モルを使用し反応させる。

【0019】本発明の(2)式のエビスルフィド化合物を製造する際の反応は、チオシアノ酸塩が可溶な水と、(1)式で表されるエポキシ化合物が溶解可能な有機溶媒の混合溶媒中で行う。通常、水／有機溶媒=0.1～10.0の体積比で使用するが、好ましくは水／有機溶媒

21

媒=0.2~5.0の体積比で使用する。この体積比が、0.1未満の場合はチオシアン酸塩が溶解不十分となり反応が十分進行しないため収率が低下し、10.0を超えるとポリマーの生成が顕著となる。

【0020】本明細書でいう原料であるエポキシ化合物が溶解可能な有機溶媒の具体例として、メタノール、エタノール等のアルコール類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ等のヒドロキシエーテル類、ベンタン、ヘキサン、ヘアタン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジクロロエタン、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類等が挙げられる。以上挙げたなかでも好ましくは、炭素数3以下のアルコールであり、より好ましくはメタノールまたはエタノールである。

【0021】また、反応液中に反応効率を向上させる目的で、必要に応じてテトラブチルアンモニウムプロマイドに代表される相間移動触媒、界面活性剤等を添加してもかまわない。

【0022】本発明の製造方法において、反応温度是非常に重要である。具体的には、反応温度は、10~40℃で実施する。反応温度が10℃未満の場合、反応収率の著しい低下を招くと同時に、得られる光学材料の耐酸化性が低下し、40℃を越える場合、ポリマーが析出するため反応収率が低下して光学材料の白濁化が生じ、さらには耐熱性の低下を引き起こす。反応時間は、上記の温度条件下で、反応が完結する時間であればかまわないと、通常20時間以下が適当である。

【0023】反応生成物に酸性水溶液を用いた洗浄を行うことによって、(2)式のエピスルフィド化合物の安定性を向上せしめることができる。酸性水溶液に用いる酸の具体例としては、硝酸、塩酸、硫酸、ホウ酸、ヒ酸、磷酸、青酸、酢酸、過酢酸、チオ酢酸、磷酸、酒石酸、コハク酸、マレイン酸等があげられる。また、これらは単独でも2種類以上を混合して用いても良い。これらの酸の水溶液は通常pH6以下で効果を現すが、より効果的な範囲はpH3~0の範囲である。

【0024】洗浄後の反応混合物中に水や有機溶剤が残存している場合は、これを減圧下で留去することは、得られる光学材料の透明性や耐熱性などの品質を向上させる有効な手段である。減圧下での留去は、通常0.1~10000Paで10~100℃で実施する。留去時間は上記の各種条件下で留去が完結する時間であればかまわないと、通常24時間以下が適当である。

【0025】本発明の製造方法で得られたエピスルフィド化合物を、蒸留やろ過等を行い精製することは、光学材料の品質をさらに高める上から好ましい。通常、蒸留は0.1~10000Paの減圧下で0~100℃で実施する。ろ過は0.05~10ミクロ程度の孔径を有す

22

るフィルターで、凝固点~50℃で不純物やポリマー等を済過する。

【0026】本発明で式(2)のエピスルフィド化合物から光学材料を製造するために使用する硬化触媒としては、アミン類、フォスフィン類、鉱酸類、ルイス酸類、有機酸類、ケイ酸類、四フッ化ホウ酸等を挙げることができる。具体例としては、

- (1) エチルアミン、n-プロピルアミン、sec-プロピルアミン、n-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、i-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ベンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ミスチリルアミン、1,2-ジメチルヘキシルアミン、3-ペンチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、アリルアミン、アミノエタノール、1-アミノプロパノール、2-アミノプロパノール、アミノブタノール、アミノペントノール、アミノヘキサノール、3-エトキシプロピルアミン、3-アロキシプロピルアミン、3-イソプロポキシプロピルアミン、3-ブロキシプロピルアミン、3-イソブロキシプロピルアミン、3-(2-エチルヘキシロキシ)プロピルアミン、アミノシクロヘキサン、アミノシクロヘキサン、アミノノルボルネン、アミノメチルシクロヘキサン、アミノベンゼン、ベンジルアミン、フェニルアミン、α-フェニルエチルアミン、ナフチルアミン、フルフラリルアミン等の1級アミン；エチレンジアミン、1,2-ジアミノプロパン、1,3-ジアミノプロパン、1,2-ジアミノブタン、1,3-ジアミノブタン、1,4-ジアミノブタン、1,5-ジアミノブタン、1,6-ジアミノヘキサン、1,7-ジアミノヘアタン、1,8-ジアミノオクタン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ビス-(3-アミノプロピル)エーテル、1,2-ビス-(3-アミノプロポキシ)エタン、1,3-ビス-(3-アミノプロポキシ)-2,2'-ジメチルプロパン、アミノエチルエタノールアミン、1,2-,1,3-あるいは1,4-ビスアミノシクロヘキサン、1,3-あるいは1,4-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1,3-あるいは1,4-ビスアミノエチルシクロヘキサン、1,3-あるいは1,4-ビスアミノプロピルシクロヘキサン、水添4,4'-ジアミノジフェニルメタン、2-あるいは4-アミノビペリジン、2-あるいは4-アミノメチルビペリジン、2-あるいは4-アミノエチルビペリジン、N-アミノエチルビペリジン、N-アミノプロピルビペリジン、N-アミノエチルモルホリン、N-アミノプロピルモルホリン、イソホロンジアミン、メンタンジアミン、1,4-ビスアミノプロピルビペリジン、o-,m-,あるいはp-フェニレンジアミン、2,4-あるいは2,6-トリレンジアミン、2,4-トルエンジアミン、m-アミノベンジルアミン、4-クロロ-o-フェニレンジアミン、テトラクロロ-p

23

-キシリレンジアミン、4-メトキシ-6-メチル-m-フェニレンジアミン、m-、あるいはp-キシリレンジアミン、1, 5-あるいは2, 6-ナフタレンジアミン、ベンジン、4, 4'-ビス(オートルイジン)、ジアニシジン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2-(4, 4'-ジアミノジフェニル)プロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-チオジアニリン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジトリルスルホン、メチレンビス(オクロロアニリン)、3, 9-ビス(3-アミノプロビル)2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、ジエチレントリアミン、イミノビスプロビルアミン、メチルイミノビスプロビルアミン、ビス(ヘキサメチレン)トリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサン、N-アミノエチルビペラジン、N-アミノプロビルビペラジン、1, 4-ビス(アミノエチルビペラジン)、1, 4-ビス(アミノプロビルビペラジン)、2, 6-ジアミノビリジン、ビス(3, 4-ジアミノフェニル)スルホン等の1級ポリアミン；ジエチルアミン、ジアロビルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジ-sec-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジ-3-ペンチルアミン、ジヘキシリアミン、オクチルアミン、ジ(2-エチルヘキシル)アミン、メチルヘキシリアミン、ジアリルアミン、ビロリジン、ビペリジン、2-, 3-, 4-ビコリン、2, 4-, 2, 6-, 3, 5-ルペチジン、ジフェニルアミン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、ジベンジルアミン、メチルベンジルアミン、ジナフチルアミン、ビロール、インドリン、インドール、モルホリン等の2級アミン；N, N'-ジメチルエチレンジアミン、N, N'-ジメチル-1, 2-ジアミノプロパン、N, N'-ジメチル-1, 3-ジアミノプロパン、N, N'-ジメチル-1, 2-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 3-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 4-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 5-ジアミノベンタン、N, N'-ジメチル-1, 6-ジアミノヘキサン、N, N'-ジメチル-1, 7-ジアミノヘプタン、N, N'-ジエチルエチレンジアミン、N, N'-ジエチル-1, 2-ジアミノプロパン、N, N'-ジエチル-1, 3-ジアミノプロパン、N, N'-ジエチル-1, 2-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 3-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 4-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 6-ジアミノヘキサン、ビペラジン、2-メチルビペラジン、2, 5-あるいは2, 6-ジメチルビペラジン、ホモビペラジン、1, 1-ジー(4-ビペリジル)メタン、1, 2-ジー(4-ビペリジル)エタン、1, 3-ジー(4-ビペリジル)プロパン、1, 4-ジー(4-ビペリジル)ブタン、テトラメチルグアニジン等の2級

24

ポリアミン；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロビルアミン、トリ-isoo-プロビルアミン、トリ-1, 2-ジメチルプロビルアミン、トリ-3-メトキシプロビルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-isoo-ブチルアミン、トリ-sec-ブチルアミン、トリ-ベンチルアミン、トリ-3-ベンチルアミン、トリ-n-ヘキシリアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-2-エチルヘキシリアミン、トリードデシルアミン、トリ-ラウリルアミン、ジシクロヘキシリエチルアミン、シクロヘキシリジエチルアミン、トリ-シクロヘキシリアミン、N, N-ジメチルヘキシリアミン、N-メチルジヘキシリアミン、N, N-ジメチルシクロヘキシリアミン、N-メチルジシクロヘキシリアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、N, N-ジメチルエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリベンジルアミン、N, N-ジメチルベンジルアミン、ジエチルベンジルアミン、トリフェニルアミン、N, N-ジメチルアミノ-p-クレゾール、N, N-ジメチルアミノメチルフェノール、2-(N, N-ジメチルアミノメチル)フェノール、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジエチルアニリン、ビリジン、キノリン、N-メチルモルホリン、N-メチルビペリジン、2-(2-ジメチルアミノエトキシ)-4-メチル-1, 3, 2-ジオキサボルナン等の3級アミン；テトラメチルエチレンジアミン、ビラジン、N, N'-ジメチルビペラジン、N, N'-ビス((2-ヒドロキシ)プロビル)ビペラジン、ヘキサメチレンテトラミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 3-ブタンアミン、2-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシプロパン、ジエチルアミノエタノール、N, N, N-トリス(3-ジメチルアミノプロビル)アミン、2, 4, 6-トリス(N, N-ジメチルアミノメチル)フェノール、ヘアメチルソビグアニド等の3級ポリアミン；イミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-エチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、N-ブチルイミダゾール、2-ブチルイミダゾール、N-ウンデシルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、N-フェニルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、N-ベンジルイミダゾール、2-ベンジルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、N-(2'-シアノエチル)-2-メチルイミダゾール、N-(2'-シアノエチル)-2-ウンデシルイミダゾール、N-(2'-シアノエチル)-2-フェニルイミダゾール、3, 3-ビス-(2-エチル-4-メチルイミダゾリル)メタン、アルキルイミダゾールとイソシアヌール酸の付加物、アルキルイミダゾールとホルムアルデヒドの縮合物等の各種イミダゾール類；1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7, 1, 5-ジアザビシクロ(4, 3, 0)ノ

25

ネン-5、6-ジブチルアミノ-1、8-ジアザビシクロ(5、4、0)ウンデセナー-7等のアミジン類;以上に代表されるアミン系化合物。

(2) (1)のアミン類と、鉄酸、ルイス酸、有機酸、ケイ酸、四フッ化ホウ酸等との塩。

(3) テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムプロマイド、テトラメチルアンモニウムアセテート、テトラエチルアンモニウムアセテート、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムプロマイド、テトラエチルアンモニウムアセテート、テトラ-n-ブチルアンモニウムフルオライド、テトラ-n-ブチルアンモニウムクロライド、テトラ-n-ブチルアンモニウムプロマイド、テトラ-n-ブチルアンモニウムヨーダイド、テトラ-n-ブチルアンモニウムアセテート、テトラ-n-ブチルアンモニウムボロハイドライド、テトラ-n-ブチルアンモニウムヘキサフルオロホスファイト、テトラ-n-ブチルアンモニウムハイドロゲンサルファイト、テトラ-n-ブチルアンモニウムテトラフルオロボーレート、テトラ-n-ブチルアンモニウムテラフェニルボーレート、テトラ-n-ブチルアンモニウムバラトルエンスルフォネット、テトラ-n-ヘキシルアンモニウムクロライド、テトラ-n-ヘキシルアンモニウムプロマイド、テトラ-n-ヘキシルアンモニウムアセテート、テトラ-n-オクチルアンモニウムクロライド、テトラ-n-オクチルアンモニウムプロマイド、テトラ-n-オクチルアンモニウムアセテート、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、トリメチルベンジルアンモニウムプロマイド、トリ-n-ブチル-n-オクチルアンモニウムクロライド、トリ-n-ブチルベンジルアンモニウムフルオライド、トリ-n-ブチルベンジルアンモニウムクロライド、トリ-n-ブチルベンジルアンモニウムプロマイド、トリ-n-ブチルベンジルアンモニウムヨーダイド、メチルトリフェニルアンモニウムクロライド、メチルトリフェニルアンモニウムプロマイド、エチルトリフェニルアンモニウムクロライド、エチルトリフェニルアンモニウムプロマイド、n-ブチルトリフェニルアンモニウムクロライド、n-ブチルトリフェニルアンモニウムプロマイド、1-n-ブチルビリジニウムプロマイド、1-n-ヘキシルビリジニウムプロマイド、1-n-オクチルビリジニウムプロマイド、1-n-ブチルデシルビリジニウムプロマイド、1-n-フェニルビリジニウムプロマイド、1-n-メチルビコリニウムプロマイド、1-n-ブチルビコリニウムプロマイド、1-n-ヘキシルビコリニウムプロマイド、1-n-オクチルビコリニウムプロマ

10

20

30

40

50

26

イド、1-n-ドデシルビコリニウムプロマイド、1-n-フェニルビコリニウムプロマイド等の4級アンモニウム塩。

(4) テトラメチルホスホニウムクロライド、テトラメチルホスホニウムプロマイド、テトラエチルホスホニウムクロライド、テトラエチルホスホニウムヨーダイド、テトラ-n-ヘキシルホスホニウムプロマイド、テトラ-n-オクチルホスホニウムプロマイド、メチルトリフェニルホスホニウムプロマイド、メチルトリフェニルホスホニウムヨーダイド、エチルトリフェニルホスホニウムプロマイド、エチルトリフェニルホスホニウムヨーダイド、n-ブチルトリフェニルホスホニウムプロマイド、n-ブチルトリフェニルホスホニウムヨーダイド、n-ヘキシルトリフェニルホスホニウムプロマイド、n-オクチルトリフェニルホスホニウムプロマイド、テラフェニルホスホニウムプロマイド、テラキスキドロキシメチルホスホニウムクロライド、テラキスキドロキシメチルホスホニウムプロマイド、テラキスキドロキシエチルホスホニウムクロライド、テラキスキドロキシブチルホスホニウムクロライド等のホスホニウム塩。

(5) トリメチルスルホニウムプロマイド、トリエチルスルホニウムプロマイド、トリ-n-ブチルスルホニウムクロライド、トリ-n-ブチルスルホニウムヨーダイド、トリ-n-ブチルスルホニウムテトラフルオロボーレート、トリ-n-ヘキシルスルホニウムプロマイド、トリ-n-オクチルスルホニウムプロマイド、トリフェニルスルホニウムクロライド、トリフェニルスルホニウムプロマイド、トリフェニルスルホニウムヨーダイド等のスルホニウム塩。

(6) ジフェニルヨードニウムクロライド、ジフェニルヨードニウムプロマイド、ジフェニルヨードニウムヨーダイド等のヨードニウム塩。

(7) (1)のアミン類とボランおよび三フッ化ホウ素とのコンプレックス。

(8) トリメチルfosfin、トリエチルfosfin、トリ-i so-プロピルfosfin、トリ-n-ブチルfosfin、トリ-n-ヘキシルfosfin、トリ-n-オクチルfosfin、トリシクロヘキシルhosfin、トリフェニルhosfin、トリベンジルhosfin、トリス(2-メチルフェニル)hosfin、トリス(3-メチルフェニル)hosfin、トリス(4-メチルフェニル)hosfin、トリス(ジエチルアミノ)hosfin、トリス(4-メチルフェニル)hosfin、ジメチルフェニルfosfin、ジエチルフェニルfosfin、ジシクロヘキシルフェニルhosfin、エチルジフェニルfosfin、ジフェニルシ

27

クロヘキシルホスフィン、クロロジフェニルfosfin等のfosfin類。

(9) 塩酸、硫酸、硝酸、磷酸、炭酸等の鉱酸類およびこれらの半エステル類。

(10) 3フッ化硼素、3フッ化硼素のエーテラート等に代表されるルイス酸類。

(11) 有機酸類およびこれらの半エステル類。

(12) ケイ酸、四フッ化ホウ酸。

(13) ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジクロリドおよびトリブチルスズジクロリド等のスズ化合物等である。これらのなかで硬化物の着色が少なく好ましいものは、1級モノアミン、2級モノアミン、3級モノアミン、3級ポリアミン、イミダゾール類、アミジン類、4級アンモニウム塩、fosfin、スズ化合物、4級ホスホニウム塩、3級スルホニウム塩、2級ヨードニウム塩であり、より好ましいものは、エピスルフィド基と反応し得る基を1個以下有する化合物である、2級モノアミン、3級モノアミン、3級ポリアミン、イミダゾール類、アミジン類、4級アンモニウム塩、fosfin類、4級ホスホニウム塩、3級スルホニウム塩、2級ヨードニウム塩である。また、これらは単独でも2種類以上を混合して用いても良い。以上の硬化触媒は、

(2) 式で表される構造を有するエピスルフィド化合物1モルに対して通常0.0001モルから1.0モル使用するが、好ましくは、0.0001モルから0.5モル、より好ましくは、0.0001モルから0.1モル、最も好ましくは、0.0001モルから0.05モル使用する。硬化触媒の量が1.0モルより多いと硬化物の屈折率、耐熱性が低下し、着色する。また、0.0001モルより少ないと十分に硬化せず耐熱性が不十分となる。

【0027】また、本発明の組成物は(2)式中のエピチオ基と反応可能な官能基を1個以上有する化合物、あるいは、これらの官能基1個以上と他の単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物、これらの単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物、さらには、エピチオ基と反応可能かつ単独重合も可能な官能基を1個有する化合物と硬化重合することもできる。これらの化合物の具体例としては、特開平9-255781号公報に記載したものがあげられる。

【0028】不飽和基を有する化合物を使用する際には、重合促進剤として、ラジカル重合開始剤を使用する事は好ましい方法である。ラジカル重合開始剤とは、加熱あるいは紫外線や電子線によってラジカルを生成するものであれば良く、具体例としては、特開平9-255781号公報に記載したものがあげられる。

【0029】また、本発明の光学材料製造方法において、公知の酸化防止剤や紫外線吸収剤等の添加剤を加えて、得られる材料の実用性をより向上せしめることはもちろん可能である。また、本発明の光学材料は重合中に

28

型から剥がれやすい傾向があり、場合によっては公知の外部および/または内部密着性改善剤を使用または添加して、得られる硬化材料と型の密着性を向上せしめることも有効である。

【0030】本発明の組成物は良好な硬化後の材料に良好な耐酸化性を付与せしめるために、坑酸化成分としてSH基を1個以上有する化合物を単独もしくは公知の酸化防止剤と併用して使用することも可能である。ここで言うSH基を1個以上有する化合物とは、メルカプタン

類、チオフェノール類、および、ビニル、芳香族ビニル、メタクリル、アクリル、アリル等の不飽和基を有するメルカプタン類、チオフェノール類等があげられる。具体例としては、特開平9-255781号公報に記載したものがあげられる。

【0031】また、染色性、強度等の性能改良を目的にSH基以外の活性水素を1個以上有する化合物を使用することも可能である。ここで言う活性水素とは、例えば、水酸基、カルボキシル基、アミド基の水素および

1, 3-ジケトン、1, 3-ジカルボン酸およびそのエステル、3-ケトカルボン酸およびそのエステル類の2位の水素等であり、SH基以外の活性水素を1分子あたり1個以上有する化合物の具体例は、アルコール類、フェノール類、メルカブトアルコール類、ヒドロキシチオフェノール類、カルボン酸類、メルカブトカルボン酸類、ヒドロキシカルボン酸類、アミド類、1, 3-ジケトン類、1, 3-ジカルボン酸およびそのエステル類、3-ケトカルボン酸およびそのエステル類等があげられる。具体例としては、特開平9-255781号公報に記載したものがあげられる。

【0032】本発明において光学材料製造方法は、原料となる(2)式で表される構造を1分子中に1個以上有する化合物単独もしくはその組成物および触媒と所望により使用されるエピチオ基と反応可能な官能基を2個以上有する化合物あるいは、これらの官能基1個以上と他の単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物、単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物、エピチオ基と反応可能かつ単独重合も可能な官能基を1個有する化合物、さらには所望に応じて使用される前述の抗酸化成分、染色性および強度等の性能改良成分、密着性改善剤、既述の抗酸化成分以外の酸化防止剤、紫外線吸収剤、ラジカル重合開始剤、各種性能改良剤等の添加剤を

全組成に対して0.001重量%~80重量%、好ましくは0.01重量%~50重量%、より好ましくは0.

0.1重量%～3.0重量%を混合後、以下の様にして重合硬化してレンズ等の光学材料とされる。即ち、混合後の原料をガラスや金属製の型に注入し、加熱によって重合硬化反応を進めた後、型から外し製造される。

【0033】(2)式で表される構造を1分子中に1個以上有する化合物単独もしくはその組成物の一部または全量を、注型前に触媒の存在下または非存在下、攪拌下または非攪拌下で-100～160℃で、0.1～7.2時間かけて予備的に重合せしめた後、組成物を調製して注型を行う事も可能である。この予備的な重合条件は、好ましくは-10～100℃で1～48時間、より好ましくは0～60℃で1～48時間で実施する。硬化時間は0.1～100時間、通常1～48時間であり、硬化温度は-10～160℃、通常-10～140℃である。重合は所定の重合温度で所定時間のホールド、0.1℃～100℃/hの昇温、0.1℃～100℃/hの降温およびこれらの組み合わせで行うことができる。また、硬化終了後、材料を50から150℃の温度で10分から5時間程度アニール処理を行う事は、本発明の光学材料の歪を除くために好ましい処理である。さらに必要に応じて染色、ハードコート、反射防止、防曇性付与等表面処理を行うことができる。

【0034】本発明の硬化樹脂光学材料の製造方法は、さらに詳しく述べるならば以下の通りである。前述の様に、主原料および副原料を混合後、型に注入硬化して製造されるが、(2)式で表される構造を1分子中に1個以上有する化合物単独もしくはその組成物および触媒と所望により使用されるエビチオ基と反応可能な官能基を2個以上有する化合物あるいは、これらの官能基1個以上と他の単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物、単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物、エビチオ基と反応可能かつ単独重合も可能な官能基を1個有する化合物、さらには所望に応じて使用される、抗酸化成分、染色性および強度等の性能改良成分、さらには密着性改善剤、安定剤、ラジカル重合開始剤等は、全て同一容器内で同時に攪拌下に混合しても、各原料を段階的に添加混合しても、数成分を別々に混合後さらに同一容器内で再混合しても良い。各原料および副原料はいかなる順序で混合してもかまわない。混合にあたり、設定温度、これに要する時間等は基本的には各成分が十分に混合される条件であればよいが、過剰の温度、時間は各原料、添加剤間の好ましくない反応が起こり、さらには粘度の上昇をきたし注型操作を困難にする等適当ではない。混合温度は-50℃から100℃程度の範囲で行われるべきであり、好ましい温度範囲は-30℃から50℃、さらに好ましいのは、-5℃から30℃である。混合時間は、1分から5時間、好ましくは5分から2時間、さらに好ましくは5分から30分、最も好ましいのは5分から15分程度である。各原料、添加剤の混合前、混合時あるいは混合後に、減圧下に脱ガス操作を行

う事は、後の注型重合硬化中の気泡発生を防止する点からは好ましい方法である。この時の減圧度は0.1mmHgから700mmHg程度で行うが、好ましいのは10mmHgから300mmHgである。さらには、これらの混合物あるいは混合前の主、副原料を0.05～3μm程度の孔径を有するフィルターで不純物等を済過し精製することは本発明の光学材料の品質をさらに高める上からも好ましい。

## 【0035】

10 【発明の効果】本発明の(2)式で表されるエビチオ構造を有するエビスルフィド化合物の適正な反応条件を開発したことより、反応収率の向上と該化合物より得られる光学材料の黄色化や白濁化および耐熱性の低下が阻止された。これにより、従来技術に比べ、高い屈折率とアッペ数のバランスを有する高屈折率光学材料の品質が飛躍的に向上した。

## 【0036】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、得られたレンズの評価は以下の方法で行った。

## 1. 黄色度

色彩計を用いてレンズのδYI値を測定した。δYI値が低いほど黄色度は良好であり、通常、この値が1.5以下であれば眼鏡用光学材料として使用可能である。

## 2. 白濁

暗室内蛍光灯照射下でレンズの濁りの有無を観察した。

無：観察されない

有：白い濁りが観察される

## 3. 耐熱性

30 動的粘弹性測定装置を用いて、90℃の弾性率を測定した。通常、この弾性率が250MPa以上あれば眼鏡用光学材料として使用可能である。

## 【0037】実施例1

攪拌機、温度計、窒素導入管を装着したフラスコにビス(β-エポキシプロピルチオ)エタン516.0g(2.5mol)とチオシアノ酸カリウム971.8g(10mol)、さらに溶媒として水1.6lおよびメタノール1.6lを仕込み、窒素雰囲気下で15℃で15時間反応させた。反応中にポリマーの析出はみられなかった。反応後トルエン4.3lで反応物を抽出し、10%硫酸水溶液520mlで洗浄、水520mlで4回洗浄後、過剰の溶媒を留去したところビス(β-エビチオプロピカチオ)エタン459.0g(収率77%)を得た。次に、得られたビス(β-エビチオプロピルチオ)エタン100重量部に触媒としてトリエチルアミン0.9重量部を混合、室温で攪拌し均一液とした。ついでこれを脱泡、ろ過後、2.5mm厚の平板レンズ用モールドに注入し、オープン中で20℃から90℃まで20時間かけて昇温して重合硬化させ、レンズを製造した。得られたレンズは良好な耐熱性および物理特性を示

31

し、また、屈折率が1.71、アッペ数36の優れた光学特性を有するのみならず、さらに表面状態は良好であり、脈理、面変形もほとんど認められなかった。収率、レンズの黄色度および白濁の評価結果を表2に示した。

## 【0038】実施例2～10

攪拌機、温度計、窒素導入管を装着したフラスコに表1に示す各種エポキシ化合物2.5molとチオシアノ酸塩10mol、さらに溶媒3.2lを表1に示す反応温度、反応時間、チオシアノ酸塩の種類、水と有機溶媒の比率を変化させる以外は実施例1を繰り返して、表1に示すエビスルフィド化合物を製造し、これからレンズを製造した。実施例9および実施例10では反応中にポリマーの析出が若干みられたが、実施例2～8ではポリマーの析出はみられなかった。得られたレンズは良好な耐熱性および物理特性を示し、また、屈折率が1.70～1.71、アッペ数36の優れた光学特性を有するのみならず、さらに表面状態は良好であり、脈理、面変形もほとんど認められなかった。収率、レンズの黄色度および白濁の評価結果を表2に示した。

## 【0039】比較例1、2

ビス(β-エピチオプロピルチオ)エタンを製造する反応温度および反応時間を表1に記載の通りに変化させる\*

32

\*以外は実施例1を繰り返した。比較例2では反応中にポリマーの析出がみられた。表2に示すとおり得られたレンズは、反応温度が本発明の範囲外であったために収率が大きく低下し、レンズの黄色度が著しく高かった。また、反応温度が45℃とした場合はレンズが白濁し、耐熱性が低下した。

## 【0040】比較例3

ビス(β-エピチオプロピルチオ)エタンを製造する溶媒の比率を水/メタノール=1/15と変化させる以外は実施例2を繰り返した。反応中にポリマーの析出がみられた。表1に示すとおり、得られたレンズは黄色度が高かった。

## 【0041】比較例4

ビス(β-エピチオプロピルチオ)エタンを製造する溶媒の比率を水/メタノール=15/1と変化させる以外は実施例2を繰り返した。表1に示すとおり、反応温度が高くかつ水が有機溶媒に対し過剰であったために、反応中にポリマーが激しく析出し、ビス(β-エピチオプロピルチオ)エタンが得られなかった。

## 20 【0042】

【表1】

	反応条件 温度 時間 mol 溶媒 (wt%)	反応物質 ビス(β-エピチオプロピルチオ)エタン	反応物質 ビス(β-エピチオプロピルチオ)エタン
実施例1	15℃ 15時間 TCK 水/MA=1/1	BEPOTE BEPTE	
実施例2	25℃ 10時間 TCK 水/MA=1/1	BEPOTE BEPTE	
実施例3	35℃ 6時間 TCK 水/MA=1/1	BEPOTE BEPTE	
実施例4	25℃ 10時間 TCN 水/MA=4/1	BEPOTE BEPTE	
実施例5	25℃ 10時間 TCN 水/MA=1/4	BEPOTE BEPTE	
実施例6	25℃ 10時間 TCK 水/MA=1/1	BEPOS BEPS	
実施例7	25℃ 10時間 TCK 水/EA=1/1	BEPOTES BEPTES	
実施例8	25℃ 12時間 TCN 水/EA=1/1	BEPOTES BEPTES	
実施例9	25℃ 10時間 TCK 水/MA=1/15	BEPOTE BEPTE	
実施例10	25℃ 10時間 TCK 水/MA=15/1	BEPOTE BEPTE	
比較例1	5℃ 35時間 TCK 水/MA=1/1	BEPOTE BEPTE	
比較例2	45℃ 4時間 TCK 水/MA=1/1	BEPOTE BEPTE	
比較例3	45℃ 10時間 TCK 水/MA=1/15	BEPOTE BEPTE	
比較例4	45℃ 10時間 TCK 水/MA=15/1	BEPOTE BEPTE	

1) チオシアノカリウム: TCK、チオシアノナトリウム: TCN.

2) メタノール: MA、エタノール: EA.

3) ビス(β-エピチオプロピルチオ)エタン: BEPOTE,

ビス(β-エピチオプロピル)スルフィド: BEPOS,

ビス(β-エピチオプロピルチオエチル)スルフィド: BEPOTES.

4) ビス(β-エピチオプロピルチオ)エタン: BEPTE,

ビス(β-エピチオプロピル)スルフィド: BEPS,

ビス(β-エピチオプロピルチオエチル)スルフィド: BEPTES.

## 【0043】

※ ※ 【表2】

	黄色度	白濁の有無	耐熱性(MPa)	収率(%)
実施例1	0.8	無	400	77
実施例2	0.9	無	380	80
実施例3	1.0	無	370	79
実施例4	0.9	無	380	75
実施例5	0.8	無	390	77
実施例6	0.8	無	550	79
実施例7	0.8	無	330	79
実施例8	0.8	無	340	77
実施例9	1.0	無	380	44
実施例10	1.0	無	390	37
比較例1	1.6	無	340	20
比較例2	1.5	有	200	26
比較例3	1.6	有	180	14
比較例4	—	—	—	0

## フロントページの続き

(72)発明者 新美 徳基

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦  
斯化学株式会社東京研究所内

(72)発明者 堀越 祐

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦  
斯化学株式会社東京研究所内

(72)発明者 柴牟田 正則

大阪市大正区船町1丁目3番27号 三菱瓦  
斯化学株式会社浪速工場内

(72)発明者 植村 伸幸

大阪市大正区船町1丁目3番27号 三菱瓦  
斯化学株式会社浪速工場内